

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN p 23

(11)Publication number : 08-020692

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/18
C08F 2/44
C08F 2/48
C08F 32/08
C08J 3/24
C08J 3/28
C08L 45/00
G03F 7/004
G03F 7/038
H01L 21/312
H05K 3/28

(21)Application number : 06-179435

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1994

(72)Inventor : KATAOKA HIDEAKI
YUDA HIDEKO

(54) CYCLIC OLEFIN RESIN COMPOSITION AND ITS CROSS-LINKED SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition, containing a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, a thermal cross-linking agent and a photocross-linking agent and excellent in heat and solvent resistances, low hygroscopicity, electrical insulating properties, adhesion and resolving properties.

CONSTITUTION: This composition contains (A) a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, (B) a thermal cross-linking agent (preferably an aliphatic polyamine such as hexamethylenediamine) and/or a photocross-linking agent (e.g. an aromatic bisazide compound such as 4,4'-diazidochalcone) so as to provide preferably 1-30 pts.wt. component (B) based on 100 pts.wt. component (A). Furthermore, the component (A) is obtained by carrying out the ring opening polymerization of, e.g. 6-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene, then hydrogenating the resultant polymer, providing a cyclic olefin-based resin and subsequently reacting the prepared resin with maleic anhydride in the presence of a free radical former.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A cyclic olefin system resin composition containing cyclic olefin system resin which has carboxylic acid derivative type residue, and (B) heat cross linking agent and/or a photoinitiator cross linking reagent.

[Claim 2](B) A heat bridge construction thing which changes by carrying out hot forming of the constituent according to claim 1 which contains a heat cross linking agent as an ingredient.

[Claim 3](B) An optical bridge construction thing which constructs a bridge by the exposure of active light in the resin composition according to claim 1 which contains a photoinitiator cross linking reagent as an ingredient.

[Claim 4]An optical bridge construction heat-curing thing which constructs a bridge further by heating the optical bridge construction thing according to claim 3.

[Claim 5]Cross-linking mold goods which fabricate the resin composition according to claim 1.

[Claim 6]Bridge construction mold goods which construct a bridge in the cross-linking mold goods according to claim 5.

[Claim 7]Electric insulation parts using a bridge construction thing, the hardened material according to claim 4, or the bridge construction mold goods according to claim 6 given in claims 2 thru/or 3.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the resin composition excellent in heat resistance, solvent resistance, low moisture absorption, electric insulation, adhesion, and definition, and its bridge construction thing.

[0002]

[Description of the Prior Art]The hydrogenation thing of the ring-opening-polymerization object of a these days and cyclic olefin system monomer, and the addition polymer of a cyclic olefin system monomer, Thermoplastic cyclic olefin system resin like the addition polymer of a cyclic olefin system monomer and ethylene, From excelling in the transparency, heat resistance, low water absorption property, chemical resistance, electric nature, a mechanical strength, etc., and excelling also in a moldability and dimensional stability, it is observed noting that use in various fields is possible. However, raising heat resistance, solvent resistance, and a mechanical strength further depending on a use is called for. From this, the method of improving heat resistance and solvent resistance is known sulfur bridge construction, organic peroxide bridge construction, electron beam bridge construction, and by carrying out radiation-induced crosslinking in thermoplastic cyclic olefin resin which is already a copolymer of a cyclic olefin system monomer and ethylene (JP,62-34924,A). However, as for such thermoplastic cyclic olefin system resin, there was a problem in the solvent resistance in the portion which required stress like other amorphous nature resin, and there was a problem that the crack by a solvent, etc. could not necessarily be prevented according to bridge construction. Since cyclic olefin system resin has said the characteristic, it has attracted attention also as an insulating material. As an example which gave photosensitivity to this cyclic olefin system resin, and improved usefulness more, The example which blended aromatic system screw azide compounds (EP No. 140319 gazette etc.) and also the photopolymerization initiator, the sensitizer, the copolymerization monomer, etc. with the ring-opening-polymerization object of the norbornene derivative which is a kind of cyclic olefin system resin as a sensitizing agent is known (JP,61-23618,A etc.). However, since the ring-opening-polymerization object of these norbornene derivatives had many unsaturated bonds in intramolecular intrinsically, it had the problem that neither anti-oxidation degradation nature nor heat resistance was enough.

[0003]On the other hand, although polyimide system resin is used as an interlayer insulation film or a protective film of electronic parts, these have a dielectric constant, insufficient absorptivity, etc. and cannot necessarily be satisfied as the insulator layer for high frequency circuits, or a protective film of electronic parts.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]If the cyclic olefin resin which has carboxylic acid derivative residue is used as a result of inquiring wholeheartedly so that this invention persons may get the insulating material which is a basis of this conventional technology and has high anti-oxidation degradation nature and heat resistance, It finds out that the insulating material excellent in anti-oxidation degradation nature or heat resistance is obtained, without spoiling high heat resistance, low moisture absorption, and an electrical insulating characteristic, and came to complete this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem]Cyclic olefin system resin which has (A) carboxylic acid derivative type residue in this way according to this invention, (B) A cyclic olefin system resin composition

containing a heat cross linking agent and/or a photoinitiator cross linking reagent, Electric insulation parts using cross-linking mold goods which fabricate a heat bridge construction thing which constructs a bridge by heat or light in these or an optical bridge construction thing, an optical bridge construction heat-curing thing which heats this optical bridge construction thing further, and said resin composition and said bridge construction thing, a hardened material, or bridge construction mold goods are provided.

[0006]Below, this invention is explained in detail.

(A) With carboxylic acid derivative type residue said by cyclic-olefin-resin this invention which has carboxylic acid derivative type residue. That (henceforth acid anhydride residue) etc. in which a carboxyl group, an ester group, and a carboxyl group between intramolecular or a molecule specifically carried out dehydration condensation are illustrated, and an ester group, acid anhydride residue, etc. are desirable examples especially. Cyclic olefin resin (it may only be hereafter called resin (A)) which has the carboxylic acid derivative type residue used in this invention is cyclic olefin resin which has the above carboxylic acid derivative type residue in an inside of a chain, a side chain, or an end piece. A number average molecular weight in a GPC analytical value which uses cyclohexane as a solvent especially, 5000, 200,000, a minimum is 8000, and a maximum is 100,000 preferably, and a rate of carboxylic acid derivative type residue, being based on the total number of monomeric units in polymer -- a minimum -- 0.1-mol% -- cyclic olefin system resin which is 30-mol% preferably is preferably preferred for 1-mol % and a maximum 100-mol%.

[0007]A method of manufacturing cyclic olefin resin which has the carboxylic acid derivative type residue used in this invention, (1) How to hydrogenate random addition copolymerization and a ring-opening-polymerization object of a cyclic olefin monomer and an olefin content carboxylic acid derivative, (2) Publicly known grafting reaction methods etc. to which a hydrogenation thing of a cyclic olefin polymer and a compound which has carboxylic acid derivative type residue are made to react under radical generator existence, such as peroxide, such as a solution technique and scorification, are illustrated.

[0008]A cyclic olefin monomer used as a raw material of a polymer used by a method of (1), JP,3-14882,A, JP,3-122137,A, JP,2-227424,A, Are publicly known by JP,2-276842,A etc. For example, norbornene, its alkyl, alkylidene, an aromatic substitution derivative and these substitution, or halogen of an unsubstituted olefin, They are mentioned by polar group substitution products, such as a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imido group, and a silyl group, and specifically, 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5,5-dimethyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-butyl-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-cyano 2-norbornene, 5-methyl-5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-phenyl-2-norbornene, 5-phenyl-5-methyl-2-norbornene etc.; A dicyclopentadiene, a 2,3-dihydrodicyclopentadiene, the 1,4:5,8-dimethano- 1, 2, 3, 4, 4a, 5, and 8, 8a-2,3-cyclopentadieno naphthalene, 6-ethyl-1,4:5,8-dimethano- 1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 1,4: 5,10: 6,9-trimethano 1,2,3,4,4 a,5,5 a,6,9,9 a,10,10a-dodecahydro-2,3-cyclopentadieno anthracene etc.; An addition of a cyclopentadiene, tetrahydro indene, etc., the same derivative and substitution product as the above, For example, a 1,4-methano-1,4,4 a,4 b,5,8,8 a,9a-octahydro fluorene, 5,8-methano-1,2,3,4,4 a,5,8,8a-octahydro 2,3-cyclopentadieno naphthalene, etc. are illustrated.

[0009]As an example of an olefin content carboxylic acid derivative used by a method of (1), Acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, boletic acid, itaconic acid, Citraconic acid, tetrahydrophthalic acid, methyl tetrahydrophthalic acid, Endo-cis bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic acid, Unsaturation carvone acids, such as methyl-endo-cis bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic acid; Methyl acrylate, Acrylic ester, such as ethyl acrylate; Methyl methacrylate, Methacrylic acid ester, such as ethyl methacrylate; Dimethyl maleate, Dicarboxylic acid diester; 5-carbomethoxy-2-norbornene, such as boletic acid dimethyl, itaconic acid diethyl, and citraconic acid dimethyl, 5-methyl-5-carbomethoxy-2-norbornene, tetrahydrophthalic acid dimethyl, Methyl tetrahydrophthalic acid diethyl, endo-cis bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dimethyl dicarboxylate, Annular unsaturated carboxylic acid ester, such as methyl-endo-cis bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dimethyl dicarboxylate; A maleic anhydride, Itaconic acid anhydride, anhydrous citraconic acid, anhydrous tetrahydrophthalic acid, anhydrous methyl tetrahydrophthalic acid, Unsaturation group content anhydrides, such as an endo-cis bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, the methyl-endo-cis bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, and 3-dicarboxylic anhydride, etc. are illustrated.

[0010] In a method of (1), an unsaturated monomer other than a cyclic olefin monomer or an olefin content monomer can be added if needed, and a polymer can also be obtained. as the unsaturated monomer used at this time -- ethylene -- other. For example, propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra decene, 1-hexa decene, Alpha olefins, such as 1-icosene; Cyclopentene, a cyclohexene, 3,4-dimethylcyclopentene, 3-methylcyclohexene, a 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, Cycloolefin and styrene; 1,4-hexadiene without bridge construction of styrene, alpha-methylstyrene, and 3a,5,6,7a-tetrahydro 4,7-methano-1H-indene etc., 1,6-octadien, 2-methyl-1,5-hexadiene, the 6-methyl- 1, 5-heptadiene, 7-methyl-1,6-octadien, cyclohexadiene, a dicyclopentadiene, Methyl tetrahydro indene, 5-vinyl norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-chloromethyl 5-isopropenyl-2-norbornene, divinylbenzene, Nonconjugated diene; 2,3-diisopropylidene- 5-norbornene like 1,5-hexadiene and norbornadiene, The trien like 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene, 2-propenyl-2,5-norbornadiene, 1,3,5-octatrien, and 1,4,9-decatrien is illustrated.

[0011] A cyclic olefin polymer used by a method of the above (2), ** A hydrogenation thing of a ring-opening-polymerization object of cyclic olefin obtained by titanium or a publicly known method of polymerizing under tungsten compound catalyst existence, ** An addition polymer of a cyclic olefin monomer and unsaturated monomers, such as ethylene, which are obtained by a publicly known polymerization method under a transition metal compound / aluminium compound catalyst existence, ** They are one or more kinds of polymers chosen from addition polymers etc. of cyclic olefin obtained by hydrogenation thing of this addition polymer and ** transition metal compound / aluminium compound catalyst, or a publicly known addition condensation method under palladium compound catalyst existence. A cyclic olefin monomer and an olefin content monomer used as these raw materials, and an unsaturated monomer are the same as that of what is used in a method of the above (1).

[0012] In this invention, unless it can use as resin (A) combining several different resin, such as a process and a substituent, and the purpose of this invention is spoiled, cyclic olefin resin which does not have carboxylic acid derivative type residue can also be mixed. What has functional groups, such as what does not have a substituent, a hydroxyl group, an organic silicon group, and an epoxy group, as cyclic olefin resin which does not have carboxylic acid derivative type residue is illustrated. In this invention, various additive agents, such as sprays-for-preventing-static-electricity [, such as heat deterioration inhibitor; amine systems, such as antiaging agent; phenol systems, such as a phenol system and the Lynn system,], may be added to a resin composition by request, In addition, other resin, rubber, a filler, etc. can also be mixed and used in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0013] In this invention, in order to make such resin (A) construct a bridge, a heat cross linking agent and a photoinitiator cross linking reagent (both may be hereafter called cross linking agent collectively) are used. When a photoinitiator cross linking reagent is used, pattern processing by optical lithography art becomes possible. As long as the purpose is attained, both may be mixed and used for a cross linking agent, using either one of a heat cross linking agent or a photoinitiator cross linking reagent.

[0014] (B) A heat cross linking agent used in cross linking agent ** heat cross linking agent this invention, If the capability is demonstrated with heating and it is generally used as a thermosetting agent, are not limited, but. For example, hexamethylenediamine, diaminocyclohexane, 3 (4), 8(9)-bis (aminomethyl)tricyclo [5.2.1.0] Deccan, Aliphatic polyamine; 4,4'-diaminodiphenyl ether, such as TORIECHI rente truck amine and 1,3-(diaminomethyl) cyclohexane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, alpha, and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,3-diisopropylbenzene, alpha and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzene, Aromatic polyamine; 4, such as diaminodiphenyl sulfone and a phenylenediamine, 4'-diazido CULCON, 2,6-bis(4'-azide benzal)cyclohexanone, 2,6-bis(4'-azide benzal)4-methylcyclohexanone, Screw azides, such as 4,4'-diazide diphenyl sulfone, 4,4'-diazide diphenylmethane, and a 2,2'-diazido stilbene; Nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Polyamide, such as Nylon 11, Nylon 612, Nylon 12, Nylon 46, N-methoxymethylated polyamide, polyhexamethylene diamine terephthalamide, and polyhexamethyleneisophthalamide, is mentioned. These may also use a kind as two or more sorts of mixtures. Also in these, aliphatic series system polyamine, aromatic system polyamine, and screw azide are [that it is easy to make it distribute uniformly] preferred. It is also

possible to blend a heat bridge construction auxiliary agent if needed, and to raise efficiency of crosslinking reaction.

[0015] Loadings of a heat cross linking agent make crosslinking reaction perform efficiently, although there is no restriction in particular, And from a field etc. of measuring a physical-properties improvement of a bridge construction thing obtained, and economical efficiency, to cyclic olefin system resin 100 weight section, a minimum is one weight section preferably 0.1 weight sections, and a maximum is preferably used in the range of 20 weight sections 30 weight sections. Since the characteristics, such as the electrical property of resin which constructed the bridge when bridge construction did not take place easily when there was too little quantity of a heat cross linking agent, sufficient solvent resistance and heat resistance could not be obtained and it was too large, a water resisting property, and moisture resistance, fall, it is not desirable.

[0016] As a heat bridge construction auxiliary agent, tertiary amine, such as pyridine, benzyldimethylamine, triethanolamine, and triethylamine, is illustrated, and bridge construction speed is adjusted, or it is added in order to improve efficiency of crosslinking reaction further. Although loadings of a heat bridge construction auxiliary agent do not have restriction in particular, to cyclic olefin system resin 100 weight section, a minimum is one weight section preferably 0.1 weight sections, and a maximum is preferably used in the range of 20 weight sections 30 weight sections.

[0017]** A photoinitiator cross linking reagent used in photoinitiator cross linking reagent this invention, By the exposure of active light, such as ultraviolet rays, such as g line, h line, and i line, a far ultraviolet ray, x line, and an electron beam. It reacts to this cyclic olefin resin, especially if it is a substance which generates a bridged compound, it is not limited, but an aromatic system screw azide compound, an optical diamine generating agent, a photo-oxide generating agent, etc. are mentioned, for example.

[0018](i) As an example of an aromatic system screw azide compound aromatic system screw azide compound, 4,4'-diazido CULCON, 2,6-bis(4'-azide benzal)cyclohexanone, 2,6-bis(4'-azide benzal)4-methylcyclohexanone, 4,4'-diazide diphenyl sulfone, 4,4'-diazido benzophenone, 4,4'-diazide diphenyl, 2,2'-diazido stilbene, 4,4'-diazido 3,3'-dimethyldi phenyl, 2,7-diazido fluorene, 4, and 4'-diazide diphenylmethane etc. are mentioned as an example of representation. These can be used even if it also combines two or more sorts of kinds.

[0019](ii) As an example of an optical diamine generating agent light diamine generating agent, o-nitro benzyloxy carbonyl KABAMETO of aromatic polyamine or aliphatic polyamine, They are illustrated by 2,6-dinitro benzyloxy carbonyl KABAMETO or alpha, and alpha-dimethyl- 3,5-dimethoxy benzyloxy carbonyl KABAMETO object etc., and specifically, Hexamethylenediamine, diaminocyclohexane, and 3 (4)8(9)-bis(aminomethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Deccan, Aliphatic polyamine, such as TORIECHI rente truck amine and 1,3-(diaminomethyl) cyclohexane. 4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenylmethane, alpha and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,3-diisopropylbenzene, alpha and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzene, An o-nitro benzyloxy carbonyl KABAMETO [of aromatic polyamine, such as a phenylenediamine,], 2,6-dinitro benzyloxy carbonyl KABAMETO or alpha, and alpha-dimethyl- 3,5-dimethoxy benzyloxy carbonyl KABAMETO object is mentioned. These can be used even if it also combines two or more sorts of kinds.

[0020] An addition of these photoinitiator cross linking reagents makes a reaction with cyclic olefin resin perform efficiently, although there is no restriction in particular, From fields, such as not spoiling the physical properties of bridge construction resin obtained by maintaining a developing characteristic good, and economical efficiency, to cyclic olefin system resin 100 weight section, a minimum is one weight section preferably 0.1 weight sections, and a maximum is preferably used in the range of 20 weight sections 30 weight sections. If a reaction with cyclic olefin resin will not occur easily if there are too few additions of a photoinitiator cross linking reagent, sufficient sensitivity and contrast cannot be acquired and it is too large, since the characteristics, such as the electrical property of a resin part which constructed the bridge, a water resisting property, and moisture resistance, fall, it is not desirable.

[0021] In this invention, when a photoinitiator cross linking reagent is used, according to a request, optimum dose of sensitizers, preservation stabilizer, etc. can be added. As an example of a sensitizer, benzophenone, anthraquinone, 1,2-naphthoquinone, 1,4-naphthoquinone, benzanthrone, p,p'-tetramethyldiaminobenzophenone, Carbonyl compounds, such as chloranil, nitrobenzene, p-dinitrobenzene, Aromatic hydrocarbon, such as nitro compounds, such as 2-nitrofluorene, anthracene,

and a chrysene, Although nitrogen compounds, such as sulfur compounds, such as diphenyldisulfide, a nitroaniline, a 2-chloro-4-nitroaniline, 5-nitro 2-toluidine, and tetracyanoethylene, etc. can be mentioned, it is not limited to these. As an example of preservation stabilizer, hydroquinone, methoxy phenol, Hydroxy aromatic compounds, such as p-t-butylcatechol and 2,6-di-t-butyl-p-cresol, Amines, such as quinone, such as benzoquinone and p-torr quinone, and phenyl-alpha-naphthylamine, Although sulfur compounds, such as 4,4'-thiobis (6-t-butyl-3-methyl phenol) and 2,2'-Thiobis (4-methyl-6-t-butylphenol), can be raised, it is not limited to these.

[0022]When using an aromatic system screw azide compound as a photoinitiator cross linking reagent, it is possible to add an olefin nature compound as an optical bridge construction auxiliary agent, and to improve definition and pattern shape further depending on combination. As such an olefin nature compound, for example 1,4-hexadiene, 1,6-octadiene, 2-methyl-1,5-hexadiene, the 6-methyl-1,5-heptadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, cyclohexadiene, a dicyclopentadiene, Methyl tetrahydro indene, 5-vinyl norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-chloromethyl 5-isopropenyl-2-norbornene, divinylbenzene, Diene;2,3-diisopropylidene-5-norbornene, such as 1,5-hexadiene, norbornadiene, cyclo-octadiene, and 3-vinylcyclohexene, 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene, 2-propenyl-2,5-NORUBONA diene, 1,3,5-octatriene, 1,4,9-decatriene, a myrcene, and the trien like 1,5,9-cyclododecatriene; allyl system bridge construction auxiliary agent [such as diallyl phthalate, triaryl cyanurate, and triallyl isocyanurate,]; etc. are illustrated. These may also use a kind as two or more sorts of mixtures.

[0023]Loadings of an optical bridge construction auxiliary agent make crosslinking reaction assist efficiently, although there is no restriction in particular, And from a field etc. of measuring a physical-properties improvement of a bridge construction thing obtained, and economical efficiency, to cyclic olefin system resin 100 weight section, a minimum is one weight section preferably 0.1 weight sections, and a maximum is preferably used in the range of 20 weight sections 30 weight sections.

[0024]A resin composition of this invention contains additive agents, such as a bridge construction auxiliary agent and a sensitizer, [resin (A), a cross linking agent (B), and if needed] which were mentioned above. A method of obtaining such a resin composition is not restricted especially unless a function of each ingredient is lost, but. For example, after making a resin solution made to dissolve resin (A) in a solvent dissolve, mix and distribute a cross linking agent (B) and an additive agent, a method of removing a solvent, a method of mixing and distributing a cross linking agent (B) and an additive agent, after resin (A) has fused, etc. are. However, when carrying out melting of the resin and adding a heat cross linking agent, melting, mixing, and distribution must be able to be performed at temperature from which crosslinking reaction does not occur. For this reason, this method may be unable to be used depending on combination. Also in a method of adding to a resin solution, when heating in order to remove a solvent, it is necessary to carry out temperature setting so that bridge construction may not take place.

[0025]A resin composition of this invention is used applying to a substrate usually needed by solution states dissolved in a solvent. As a solvent, especially if this resin composition is dissolved, it is not limited, but toluene, xylene, ethylbenzene, trimethyl benzene, chlorobenzene, a decalin, cyclohexane, a tetralin, a methylcyclohexane, etc. can be used, for example. As a method of fabricating a solution of a resin composition of this invention, The roll coat method, the curtain coat method, etc. besides a dipping method which a substrate is impregnated with, dries a solution and removes a solvent, casting method which casts a solution into a smooth side and removes a solvent, and a spin coat method which carries out centrifugal molding of the solution, dries, and removes a solvent are mentioned. Temperature which removes a solvent is performed at temperature from which bridge construction does not arise.

[0026]In a resin composition of this invention, when using a heat cross linking agent as a (B) ingredient, after using a resin composition as a solution with said solvent, the cast is carried out, and it is used, considering it as a film or fusing at temperature whose temperature or bridge construction speed which does not construct a bridge is slow enough. moreover — as the substrate in a case of impregnating a substrate with a resin solution — cross state substrate [such as glass fabrics, aramid (trade name) crossing, a polyester cloth, and nylon crossing,]; — these same mat state substrate; nonwoven things of construction material, kraft, linters paper, etc. are illustrated.

[0027]Heating bridge construction of the cyclic-olefin-resin constituent of this invention is carried out, and a heat bridge construction thing of this invention is fabricated. Although optimal conditions

of heating change with kinds of heat cross linking agent, as a temperature, 30 ** of minimums are 100 ** preferably, and 400 ** of maximums are 350 ** preferably. Although a minimum is 10 minutes preferably several seconds as time and a maximum will be about 5 hours preferably on the 1st, it is not limited to in particular this. When using this resin composition for a solvent, dissolving, what has a solvent [be / the same as that of the above-mentioned / it] which heats a solvent after dry removal, and should just perform crosslinking reaction, and is used here is illustrated.

[0028]Water absorption of a heat bridge construction thing of this invention mentioned above is usually low water absorption property at 0.1% or less, and insulation resistance excels [dielectric dissipation factor / $10^{15} - 10^{17}$ omega/cm, and whose dielectric constant of 1 MHz are 2.3-3.0, and 1 MHz] in 0.0001-0.01, and an electrical property. It excels also in heat resistance or crack resistance, and also excels in adhesion with inorganic materials, such as silicon, or metal. A heat bridge construction thing of this this invention can be used as bridge construction mold goods, such as a laminate sheet and an interlayer insulation film. A laminate sheet accumulates said prepreg and a sheet, carries out compression molding under heating, and is obtained by performing weld of bridge construction and each class. Compression molding is usually carried out under application of pressure about 30 - 80 Kgf/cm². A laminate sheet can be used also as the circuit board by [its] being able to use, even if independent, but laminating a dielectric layer for wiring, etc. An interlayer insulation film is obtained by constructing a bridge under heating of said sheet. Although a multilayer may be [but / much more] sufficient as a sheet, thickness of an interlayer insulation film is set up so that it may usually be set to 50 micrometers or less.

[0029]A constituent which contains a photoinitiator cross linking reagent as a (B) ingredient in this invention can be used as a photosensitive resin composition. That is, after making this into a solution with said solvent, applying, drying and prebaking on a substrate made into the purpose, irradiating a spreading side through a mask and performing postbake if needed, a desired pattern can be created by performing development and rinse. This is heated further, can be made to be able to construct a bridge and heat resistance and solvent resistance can be improved further. It can use under the condition that it is called these optical bridge construction things, a heat bridge construction thing, heat-resistant resist, and a low-water-absorption-property protective film. It can also use as an interlayer insulation film by making metallic wiring form by plating, weld slag, etc. on a film which carried out bridge construction shaping. What is necessary is just to repeat the same operation, in order to obtain a multilayered insulator layer. Thus, obtained bridge construction things are a lower dielectric constant and low water absorption property as compared with polyimide, and are excellent as an interlayer insulation film of a high frequency circuit, or a protective film of electronic parts.

[0030]It is obtained by heating further an optical bridge construction heat-curing thing of this invention in an optical bridge construction thing of this invention mentioned above, and this hardened material can be used as bridge construction mold goods, such as electric insulation parts, such as an insulator layer between thin film layers, and a low-water-absorption-property protective film, and heat-resistant resist. The active light used here should just be a beam of light which activates a photoinitiator cross linking reagent (B) contained in a resin composition of this invention, and ultraviolet rays, such as g line, h line, and i line, a far ultraviolet ray, X-rays, an electron beam, etc. are mentioned as an example. An optical bridge construction heat-curing thing of this invention is obtained by heating further a pattern formed by an above-mentioned method etc. Heat resistance can be further raised by heating. Although optimal conditions at the time of performing a heating cure change also with kinds and combination of resin (A), a photoinitiator cross linking reagent (B), and an additive agent, 350 ** of maximums of temperature are 400 ** usually 300 ** still more preferably preferably, and 50 ** of minimums are 30 ** usually 100 ** still more preferably preferably. cooking time -- a maximum -- usually -- preferably, it is 10 hours still more preferably, and a minimum in particular will not usually be limited to this on the 1st on the 3rd, although it is 10 minutes still more preferably preferably several seconds for 5 minutes.

[0031]Water absorption of an optical bridge construction thing of this invention and an optical bridge construction heat-curing thing which were mentioned above is usually 0.1% or less and low water absorption property. Insulation resistance excels [dielectric dissipation factor / $10^{15} - 10^{17}$ omega/cm, and whose dielectric constant of 1 MHz are 2.3-3.0, and 1 MHz] in 0.0001-0.01, and an electrical property. It excels also in heat resistance or crack resistance, and also excels in adhesion with inorganic materials, such as silicon, or metal.

[0032] Cross-linking mold goods of this invention come to fabricate a resin composition of this invention, bridge construction mold goods of this invention produced by constructing a bridge by heat or light can be used for prepreg, a sheet, etc., and they can use this as a material of a laminate sheet, a layer middle plate, and an interlayer insulation film. Prepreg is obtained by impregnating a substrate with a resin solution by a dipping method etc., and it is usually fabricated so that it may become a thickness of about 50–500 micrometers. Thickness of a sheet formed with casting method is usually 10 micrometers – about 1 mm.

[0033]

[Effect of the Invention] In this way, according to this invention, the cross-linking resin composition excellent in heat resistance, solvent resistance, low moisture absorption, electric insulation, and adhesion is obtained, and the insulator layer between thin film layers, a low-water-absorption-property protective film, heat-resistant resist, etc. are obtained by making this constituent construct a bridge with light or heating.

[0034]

[Example] Although a reference example, an example, and a comparative example are given and explained about this invention below, this invention is not limited to this. Insulation resistance, a dielectric constant, a dielectric dissipation factor, and water absorption were measured by JISK 6911. The xylene solution of the cyclic olefin system resin which has a carboxylic acid derivative as a functional group about solvent resistance, It evaluated by dipping in a solvent what applied with the spin coat method so that it might become about 10–20 micrometers of thickness on a silicon wafer, and performed crosslinking reaction for this coated article at 250 °C for 3 hours. The content of carboxylic acid derivative type residue was measured in $^1\text{H-NMR}$.

[0035] Cyclic olefin system resin which carried out ring opening polymerization of the reference example-16-methyl-1,4,5,8-dimethano- 1, 2, 3, 4, 4a, 5, and 8 and the 8a-octahydronaphthalene (henceforth MTD), hydrogenated them, and obtained them by the publicly known method [glass transition temperature of 142 °C, about 100% of a hydrogenation rate: Number average molecular weight about 28,000 (polystyrene conversion)] By mixing 50 weight sections, maleic anhydride 5 weight section, and the amount part of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide-3-hexyne duplexes, and carrying out melt kneading at 260 °C using a twin screw extruder with the 30-mm venting device in diameter, 51 copies of maleic anhydride denaturation cyclic olefin system resin a was obtained. [The glass transition temperature of 154 °C, the number average molecular weight 26,000 [about] (polystyrene conversion)] .The acid anhydride group content of the obtained denaturation polymer was 7.2-mol% on the basis of the total monomeric unit of polymer.

[0036] Cyclic olefin system resin 50 weight section and maleic anhydride 3 weight section which were used in reference example-2 reference-example-1, After mixing JIKUMIRU peroxide 0.8 weight section in the cyclohexane 120 weight section and performing 150 °C and a 3-hour reaction in autoclave, the resultant solution was poured out into acetone of 240 weight sections, and was solidified. Vacuum drying of the solidified maleic anhydride denaturation polymer was carried out at 100 °C for 5 hours, and 50 copies of maleic anhydride denaturation cyclic olefin system resin b was obtained. [The glass transition temperature of 154 °C, the number average molecular weight 27,000 [about] (polystyrene conversion)] .The acid anhydride group content of the obtained denaturation polymer was 5.0-mol% on the basis of the total monomeric unit of polymer.

[0037] reference example-3 -- the random addition copolymer (50% of an ethylene presentation) of the ethylene and MTD which were manufactured in accordance with the publicly known method Except using the glass transition temperature of 141 °C, and the number average molecular weight 30,000 (polystyrene conversion) as raw resin, it carried out like the reference example 1 and the maleic anhydride denaturation cyclic olefin system resin c was obtained. [The glass transition temperature of 140 °C, the number average molecular weight 28,000 (polystyrene conversion)] .The acid anhydride content of the obtained denaturation polymer was 8.1-mol% on the basis of the total number of MTD skeletons of polymer.

[0038] The hydrogenation thing of the copolymer which obtained it by reference example-4 reference-example-2 by carrying out ring opening polymerization of the mixed monomer (MTD/DCP=70 / 30 mole ratios) of MTD and a dicyclopentadiene (henceforth DCP) Except using [the glass transition temperature of 133 °C, about 100% of a hydrogenation rate, and the number average molecular weight 27,000 (polystyrene conversion)] as raw resin, it carried out similarly and

the maleic anhydride denaturation cyclic olefin system resin d was obtained. [The glass transition temperature of 135 **, the number average molecular weight 26,000 (polystyrene conversion)] .The acid anhydride group content of the obtained denaturation polymer was 4.5-mol% on the basis of the total monomeric unit of polymer.

[0039]The copolymer which obtained it by carrying out ring breakage copolymerization of the mixed monomer (90 / 10 mole ratios) of reference example 5MTD, and 4, 4, 0, 1^{2.5}, 1⁷ and 8-carboxymethyl tetracyclo [10]-3-dodecen is hydrogenated with a conventional method, and it is the ester group content cyclic olefin system resin e. [The glass transition temperature of 145 **, about 100% of the hydrogenation rate, and the number average molecular weight 25,000 (polystyrene conversion)] were obtained. The ester group content of the obtained copolymer was 10-mol% on the basis of the total monomeric unit of polymer.

[0040]When maleic anhydride denaturation cyclic olefin system resin a30 weight section obtained by example 1 reference-example-1 and alpha and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,3-diisopropylbenzene 1.8 weight section were distributed in the xylene 80 weight section, it became a uniform solution, without producing a precipitate etc. This was applied so that it might be set to 10 micrometers in thickness on a silicon wafer with a spin coat method, under nitrogen in oven, it heated for 3 hours, 250 ** of cures were performed, and the bridging body was obtained. The stress concerning this bridging body was 25MPa at 30 **. When this bridging body was dipped in each of acetone, isopropanol, xylene, N.N-dimethylformamide, a 50% NaOH aqueous solution, and concentrated hydrochloric acid for 1 minute, respectively and the surface was observed, the dissolution, a crack, swelling, etc. were not accepted at all to which solvent.

[0041]Using the coater, the solution of the resin a obtained in example 2 Example 1 was applied so that it might be set to 750 micrometers in thickness on a Teflon board. It was neglected for 10 minutes at 110 ** for 20 minutes, and was made to dry at 60 **. Then, the sheet of the resin a dry from the Teflon board was removed. The thickness of the obtained sheet was about 150 micrometers. These eight sheets were laminated, and also 35-micrometer copper foil was laminated to both sides, it pressed for 1 hour, and thermal melting arrival was carried out and the laminate sheet was obtained so that it might be set to 1 mm in thickness by the press temperature of 200 **, and press pressure 40 Kgf/cm². Even if this laminate sheet contacted 260 ** solder for 30 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and blistering, were not accepted, but, as for water absorption, 2x10¹⁶ omega, and the dielectric constant and dielectric dissipation factor of insulation resistance in 1 MHz were 2.5 and 0.0006 0.06%, respectively. When this laminate sheet was dipped in each of acetone, isopropanol, xylene, and N.N-dimethylformamide for 1 minute, respectively and the surface was observed, the dissolution, a crack, swelling, etc. were not accepted at all to which solvent.

[0042]The 0.1-mm-thick glass-fabrics substrate was dipped and taken out in the solution of the resin a obtained in example 3 Example 1. After drying this for 20 minutes at 60 **, it was neglected for 10 minutes at 150 **, and eight prepregs were obtained. This prepreg of eight sheets was laminated, and also 35-micrometer copper foil was laminated to both sides, by 200 ** and pressing pressure 40 Kgf/cm², it presses for 20 minutes and thermal melting arrival of the press temperature was carried out so that it might be set to 1 mm in thickness, and the lamination version was obtained. Even if this laminate sheet contacted 260 ** solder for 30 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and blistering, were not accepted, but the dielectric constant of water absorption in 1 MHz was 2.8 0.08%.

[0043]As shown in the four to example 9 table 1, the combination of cyclic olefin system resin and a heat cross linking agent and loadings were changed, and the same processing as Example 1 was performed. However, as for xylene and Examples 5-9, Example 4 of a solvent is 1,2,4-trimethyl benzene. A result is shown in Table 1.

[0044]

[Table 1]

実施例	樹脂	架橋剤 (重量部)	耐溶剤性	耐熱性	誘電率	吸水率 (%)	絶縁抵抗 (Ω/cm)	誘電正接
4	a	2,6-ビス(4'-アジドベンジル)-4-メチルシクロヘキサノン (1.9)	○	○	2.5	0.06	3×10^{16}	0.0006
5	a	3(4),8(9)-ビス(7,7,7-トリフルオロエチル)-5,5,5-トリフルオロ-2,2,4,4-テトラヒドロ-3H-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']二チオフェン (1.0)	○	○	2.5	0.06	8×10^{16}	0.0005
6	b	α, α' -ビス(4-アジドフェニル)-1,3-ジイソプロピルペロキシベンゼン (1.3)	○	○	2.4	0.04	4×10^{16}	0.0003
7	c	α, α' -ビス(4-アジドフェニル)-1,3-ジイソプロピルペロキシベンゼン (2.0)	○	○	2.6	0.06	2×10^{16}	0.001
8	d	2,6-ビス(4'-アジドベンジル)-4-メチルシクロヘキサノン (1.9)	○	○	2.4	0.04	5×10^{16}	0.0001
9	e	2,6-ビス(4'-アジドベンジル)-4-メチルシクロヘキサノン (2.2)	○	○	2.7	0.08	1×10^{16}	0.0002

注：樹脂使用量は、すべて80重量部。
溶剤使用量は、すべて80重量部。

[0045]When a solvent-proof test is done by the same method as Example 1 except not blending a comparative example 1 heat cross linking agent, in acetone and N.N-dimethylformamide, the crack occurred and it has dissolved in xylene.

[0046]The random addition copolymer of the ethylene and MTD which were used as a raw material by the comparative example 2 reference example 3 (50% of an ethylene presentation) 20 weight sections, alpha and alpha'-bis(tert-butyl peroxide m-isopropyl)benzene 1 weight section, and diallyl phthalate 1 weight section were dissolved for the glass transition temperature of 141 **, and the number average molecular weight 30,000 (polystyrene conversion) in xylene 60 weight section, and the cross-linking cyclic-olefin-resin solution was obtained. This was applied so that it might be set to 10 micrometers in thickness on a silicon wafer with a spin coat method, and 200 ** and a 3-hour heating cure were performed under nitrogen in oven. The obtained bridging body Thus, acetone, isopropanol, xylene, When it dipped in each of N.N-dimethylformamide, a 50% NaOH aqueous solution, and concentrated hydrochloric acid for 1 minute, respectively and the surface was observed to it, the crack occurred to it and swelling was accepted to it a little by xylene at acetone and N.N-dimethylformamide.

[0047]The above thing shows that the resin composition of this invention using the heat cross linking agent as a (B) cross linking agent is excellent in heat resistance, solvent resistance, low moisture absorption, electric insulation, and adhesion.

[0048]After dissolving maleic anhydride denaturation cyclic olefin system resin a30 weight section and 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methylcyclohexanone 1.9 weight section which were obtained by example 10 reference-example-1 in xylene 100 weight section, It filtered with the Millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the negative type photosensitive resin composition solution was obtained. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 40 seconds at 80 **, and the coat of 5 micrometers of thickness was obtained. After the light intensity in 365 nm irradiated with the ultraviolet rays of 5 mW/cm² for 30 seconds using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were developed using cyclohexane, it turned out that a 5-micrometer pattern can be resolved. Then, under nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 ** of cures were performed. Although this pattern was heated at 300 ** under nitrogen for 1 hour, who of a pattern, film decrease, etc. were not seen. As a result of measuring physical properties, the dielectric constant of water absorption in 1 MHz was 2.3 0.02%. Evaluation of the adhesion by a grid test was adhesion sufficient by 100/100. As for the water absorption of the obtained bridge construction hardened material, 3×10^{16} omega/cm, and the dielectric constant and dielectric dissipation factor of insulation resistance in 1 MHz were 2.5 and 0.0006 0.06%, respectively.

[0049]Epoxy denaturation cyclic olefin system resin a30 weight section and bis(2-nitro BENUJIRU oxycarbonyl)hexane-1,6-diamine which were obtained by example 11 reference-example-1 After dissolving 1.5 weight sections in xylene 100 weight section, It filtered with the Millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the negative type photosensitive resin composition solution was obtained. After applying this solution on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 40 seconds at 80 **, and the coat of 5 micrometers of thickness was obtained. After the light intensity in 365 nm irradiated with ultraviolet rays two of 5mW/cm for 30 seconds using the test pattern by Toppan

Printing Co., Ltd., when bake was carried out for 1 minute at 110 °C and negatives were developed using cyclohexane, it turned out that a 6-micrometer pattern can be resolved. Then, under nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 °C of cures were performed. Although this pattern was heated at 300 °C under nitrogen for 1 hour, change of a pattern, film decrease, etc. were not seen. The dielectric constant of water absorption in 1 MHz was 2.3 0.02%. Evaluation of the adhesion by a grid test was adhesion sufficient by 100/100. As for the water absorption of the obtained bridge construction hardened material, 2×10^{-16} omega/cm, and the dielectric constant and dielectric dissipation factor of insulation resistance in 1 MHz were 2.5 and 0.0007 0.06%, respectively.

[0050] After applying the photosensitive resin composition solution used in example 12 Example 10 on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 90 minutes at 80 °C, and the coat of 15 micrometers of thickness was obtained. After it used the test pattern mask for beer hall formation for this and the light intensity in 365 nm irradiated it with the ultraviolet rays of 5 mW/cm² for 30 seconds, negatives were developed using cyclohexane and the beer hall of the diameter of 20 micrometer was formed. Then, 250 °C and a 3-hour heating cure were performed under nitrogen in oven. Next, after performing whole surface coppering on this surface and forming the copper layer of 5 micrometers of thickness in it, resist was applied and development was performed after exposure using the mask for circuit patterns. This was dipped in ammonium persulfate solution, copper was etched, resist was exfoliated, and copper interconnect was formed. The same photopolymer solutions, such as the above-mentioned, were again applied to this, the same operation was repeated, and the insulating-layer two-layer and wiring layer two-layer circuit board model was created. In creation of this model, there were no problems, such as a crack generation, at various kinds of used solvents, two coats of resin, etc. Even if the circuit board contacted 300 °C solder for 1 minute, abnormalities, such as blistering separation of copper interconnect, were not accepted.

[0051] Except having changed 13 to example 18 resin (A), and a photoinitiator cross linking reagent (B) to what is shown in Table 1, performed the same processing as Example 10 (examples 13, 15-18), or performed the same processing as Example 11 (example 14), the pattern was made to form, and each characteristic was investigated. A result is shown in Table 2.

[0052]

[Table 2]

実施例	樹脂	架橋剤 (重量部)	解像性 (μm)	耐熱性	誘電率	吸水率 (%)	絶縁抵抗 (Ω/cm)	誘電正接
13	a	4,4'-ビス(アジド)スチレン (1.3)	5	○	2.5	0.06	3×10^{15}	0.0006
14	a	ビス(2-ニトロベンジル)アセチルアセチル ヘキサ-1,8-ジ-アミン (1.0)	6	○	2.4	0.06	4×10^{16}	0.0005
15	b	2,6-ビス(4'-アジドベンジル) -4-メチルシクロヘキサノン (1.4)	5	○	2.4	0.04	4×10^{16}	0.0003
16	c	2,6-ビス(4'-アジドベンジル) -4-メチルシクロヘキサノン (2.2)	5	○	2.6	0.06	2×10^{16}	0.0003
17	d	2,6-ビス(4'-アジドベンジル) -4-メチルシクロヘキサノン (1.2)	5	○	2.4	0.04	5×10^{16}	0.001
18	e	2,6-ビス(4'-アジドベンジル) -4-メチルシクロヘキサノン (2.2)	5	○	2.7	0.08	1×10^{16}	0.002

注：樹脂使用量は、すべて30重量部。
溶剤使用量は、すべて80重量部。

[0053] Ring opening polymerization of the comparative example-36-methyl-1,4,5,8-dimethano- 1, 2, 3, 4, 4a, 5, and 8 and the 8a-octahydronaphthalene was carried out by the publicly known method, and the cyclic olefin system ring-opening-polymerization object was acquired (the glass transition temperature of 160 °C, number average molecular weight 21,000 [about]). After dissolving this polymer 30 weight section and 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methylcyclohexanone 1.5 weight section into xylene 80 weight section, it filtered with the Millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the negative type photosensitive resin composition was obtained. After applying this solution on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 90 seconds at 80 °C, and the coat of 5 micrometers of thickness was obtained. After the light intensity in 365 nm irradiated with the ultraviolet rays of 5 mW/cm² for 30 seconds using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were

developed using cyclohexane, it turned out that a 5-micrometer pattern can be resolved. Then, under nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 ** of cures were performed. Film decrease was observed when this pattern was heated at 300 ** under nitrogen for 1 hour.

[0054]The above thing shows that the resin composition of this invention using the photoinitiator cross linking reagent as a (B) cross linking agent is excellent in definition, heat resistance, low moisture absorption, electric insulation, and adhesion.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20692

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 23 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/18	L C Z			
C 0 8 F 2/44	M D Y			
2/48	M D T			
32/08	M N V			
C 0 8 J 3/24	C E S Z			

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-179435	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 7 月 7 日	(72) 発明者	片岡 英明 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72) 発明者	湯田 英子 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン樹脂組成物およびその架構物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性、解像性に優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 加熱によりその能力を発揮する硬化剤および／または活性光線の照射により該環状オレフィンと反応し架橋化合物を生成する光反応性物質とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 熱架橋剤および／または光架橋剤とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 成分として熱架橋剤を含有する請求項1記載の組成物を加熱成形することにより成る熱架橋物。

【請求項3】 (B) 成分として光架橋剤を含有する請求項1記載の樹脂組成物を活性光線の照射により架橋して成る光架橋物。

【請求項4】 請求項3記載の光架橋物を加熱することにより更に架橋して成る光架橋熱硬化物。

【請求項5】 請求項1記載の樹脂組成物を成形して成る架橋性成形品。

【請求項6】 請求項5記載の架橋性成形品を架橋してなる架橋成形品。

【請求項7】 請求項2ないし3記載の架橋物、請求項4記載の硬化物、または請求項6記載の架橋成形品を用いた電気絶縁部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性、解像性に優れた樹脂組成物およびその架橋物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、環状オレフィン系単量体の開環重合体の水素添加物や環状オレフィン系単量体の付加重合体、環状オレフィン系単量体とエチレンとの付加重合体のような熱可塑性環状オレフィン系樹脂が、その透明性、耐熱性、低吸水性、耐薬品性、電気的性質、機械的強度等に優れ、成形性、寸法安定性にも優れていることから様々な分野での利用が可能であるとして注目されている。しかしながら、用途によっては、更に耐熱性、耐溶剤性、機械的強度を高めることが求められている。このことから、既に環状オレフィン系単量体とエチレンとの共重合体である熱可塑性環状オレフィン樹脂を硫黄架橋、有機過酸化物架橋、電子線架橋、放射線架橋することにより、耐熱性や耐溶剤性を改良する方法が知られている(特開昭62-34924号公報)。しかし、このような熱可塑性環状オレフィン系樹脂は、他の非晶質性樹脂と同様、応力がかかった部分での耐溶剤性に問題があり、架橋によっても、必ずしも溶剤によるクラック等を防止することができないという問題があった。また、環状オレフィン系樹脂は、その前記特性を有するため絶縁材料としても注目されてきている。この環状オレフィン系樹脂に感光性を付与し、より有用性を高めた例として、環状オレフィン系樹脂の一種であるノルボルネン誘導体の開環重合体に、感光剤として芳香族系ビスアジド化合物(EP140319号公報など)、更に光重合開

始剤、増感剤、共重合モノマーなどを配合した例が知られている(特開昭61-23618号公報など)。しかしながら、これらのノルボルネン誘導体の開環重合体は、本質的に分子内に多くの不飽和結合を有するため、耐酸化劣化性や耐熱性が充分ではないという問題があった。

【0003】一方、層間絶縁膜や電子部品の保護膜としてポリイミド系樹脂が利用されているが、これらは誘電率や吸水性等が不十分であり、高周波回路用の絶縁膜や電子部品の保護膜としては、必ずしも満足できるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、かかる従来技術のもとで、高い耐酸化劣化性や耐熱性を有する絶縁材料を得るべく鋭意研究を行った結果、カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂を用いると、高耐熱性、低吸湿性、電気絶縁特性を損なうことなく耐酸化劣化性や耐熱性に優れた絶縁材料が得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

20 【0005】

【課題を解決する手段】かくして本発明によれば、

(A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 熱架橋剤および／または光架橋剤とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物、これらを熱または光により架橋してなる熱架橋物または光架橋物、該光架橋物を更に加熱してなる光架橋熱硬化物、前記樹脂組成物を成形してなる架橋性成形品、および前記架橋物、硬化物、または架橋成形品を用いた電気絶縁部品が提供される。

30 【0006】本発明を以下に、詳しく説明する。

(A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂

本発明で言うカルボン酸誘導体型残基とは、具体的にはカルボキシル基、エステル基、分子内や分子間のカルボキシル基が脱水縮合したもの(以下、酸無水物残基という)などが例示され、中でもエステル基や酸無水物残基などが好ましい例である。本発明において使用されるカルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂(以下、単に樹脂(A)ということがある)は、前述のようなカルボン酸誘導体型残基を分子鎖内部、側鎖または末端部に有する環状オレフィン樹脂である。なかでもシクロヘキサンを溶媒とするGPC分析値での数平均分子量は、下限が5000、好ましくは8000、上限が20万、好ましくは10万であり、カルボン酸誘導体型残基の割合は、ポリマー中の総モノマー単位数を基準として下限が0.1mol%、好ましくは1mol%、上限が100mol%、好ましくは30mol%である環状オレフィン系樹脂が好適である。

50 【0007】本発明において使用されるカルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂を製造する方法

は、(1)環状オレフィン単量体とオレフィン含有カルボン酸誘導体とのランダム付加重合や開環重合体を水素添加する方法、(2)パーオキシド等のラジカル発生剤存在下で環状オレフィン重合体の水素添加物とカルボン酸誘導体型残基を有する化合物とを反応させる溶液法や熔融法等の公知のグラフト反応法などが例示される。

【0008】(1)の方法で用いられる重合体の原料となる環状オレフィン単量体は、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報などにより公知のものであって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体が挙げられ、具体的には、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン、1,4:5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-2,3-シクロペンタジエノナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4:5,10:6,9-トリメタノ-1,2,3,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a-ドデカヒドロ-2,3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン、5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-2,3-シクロペンタジエノナフタレン等が例示される。

【0009】(1)の方法で用いられるオレフィン含有カルボン酸誘導体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル類；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジメチル等のジ

カルボン酸ジエステル類；5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、テトラヒドロフタル酸ジメチル、メチルテトラヒドロフタル酸ジエチル、エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、メチル-エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジメチル等の環状不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物等の不飽和基含有無水物類等が例示される。

【0010】更に(1)の方法において、環状オレフィン単量体やオレフィン含有単量体のほかに、必要に応じて不飽和単量体を加え重合体を得ることもできる。このとき用いられる不飽和単量体としては、エチレンの他、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-イコセン等の α -オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、スチレン、 α -メチルスチレン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン等の架橋のないシクロオレフィンやスチレン類；1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、ジビニルベンゼン、1,5-ヘキサジエン、ノルボルナジエンのような非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロベニル-2,5-ノルボルナジエン、1,3,5-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエンのようなトリエン類等が例示される。

【0011】上記(2)の方法で用いられる環状オレフィン重合体は、①チタンやタングステン化合物触媒存在下での公知の重合法により得られる環状オレフィンの開環重合体の水素添加物、②遷移金属化合物／アルミニウム化合物触媒存在下での公知の重合方法により得られる環状オレフィン単量体とエチレン等の不飽和単量体との

付加重合体、③該付加重合体の水素添加物、および④遷移金属化合物／アルミニウム化合物触媒やパラジウム化合物触媒存在下での公知の付加重合法により得られる環状オレフィンの付加重合体などの中から選ばれる一種類以上の重合体である。これらの原料となる環状オレフィン単量体、オレフィン含有単量体、および不飽和単量体は、上記(1)の方法において用いられるものと同様のものである。

【0012】本発明においては、樹脂(A)として、製法や置換基等の異なる複数の樹脂を組み合わせることで、また本発明の目的を損なわない限りにおいて、カルボン酸誘導体型残基を有さない環状オレフィン樹脂を混合させることもできる。カルボン酸誘導体型残基を有さない環状オレフィン樹脂としては、置換基を有さないものや水酸基、有機ケイ素基、エポキシ基等の官能基を有するものが例示される。更に、本発明においては所望により、樹脂組成物にフェノール系やリン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；アミン系等の帯電防止剤；等の各種添加剤を添加しても良く、このほか本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、フィラー等を混合して用いることもできる。

【0013】本発明においては、このような樹脂(A)を架橋させるために、熱架橋剤や光架橋剤(以下、両者をまとめて架橋剤ということがある)を用いる。光架橋剤を用いた場合には、光リソグラフィー技術によるパターン加工が可能となる。架橋剤は、目的を達成する限りにおいて、熱架橋剤と光架橋剤のいずれか一方を用いても、両者を混合して用いてもよい。

【0014】(B) 架橋剤

①熱架橋剤

本発明において用いられる熱架橋剤は、加熱によりその能力を発揮するものであり、一般に熱硬化剤として用いられているものであれば限定されるものではないが、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0]デカン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族ポリアミン類；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ジアミノジフェニルスルホン、フェレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類；4, 4'-ジアジドカルボン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベン等のビスアジド類；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイ

ロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類等が挙げられる。これらは、一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、脂肪族系ポリアミン、芳香族系ポリアミン、ビスアジドが、均一に分散させやすく好ましい。また、必要に応じて熱架橋助剤を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。

【0015】熱架橋剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0.1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。熱架橋剤の量が少なすぎると架橋が起こりにくく、十分な耐溶剤性、耐熱性を得ることができず、また多すぎると架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性などの特性が低下するため好ましくない。

【0016】また、熱架橋助剤としては、ビリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類などが例示され、架橋速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。熱架橋助剤の配合量は、とくに制限はないものの、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限が0.1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。

【0017】②光架橋剤

本発明において用いられる光架橋剤は、g線、h線、i線等の紫外線、遠紫外線、x線、電子線等のような活性光線の照射により、該環状オレフィン樹脂と反応し、架橋化合物を生成する物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、芳香族系ビスアジド化合物、光ジアミン発生剤や光酸発生剤等が挙げられる。

【0018】(i) 芳香族系ビスアジド化合物

芳香族系ビスアジド化合物の具体例としては、4, 4'-ジアジドカルボン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドジフェニル、2, 2'-ジアジドスチルベン、4, 4'-ジアジド-3, 3'-ジメチルジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン等が代表例として挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせても使用できる。

【0019】(ii) 光ジアミン発生剤

光ジアミン発生剤の具体例としては、芳香族ポリアミンあるいは脂肪族ポリアミンのo-ニトロベンジロキシカ

ルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート体等が例示され、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族ポリアミン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類の α -ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート体が挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせても使用できる。

【0020】これらの光架橋剤の添加量は、特に制限はないものの、環状オレフィン樹脂との反応を効率良く行わしめ、現像特性を良好に維持し、かつ得られる架橋樹脂の物性を損なわないこと及び経済性などの面から、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0. 1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。光架橋剤の添加量が少なすぎると環状オレフィン樹脂との反応が起こりにくく、十分な感度、コントラストを得ることが出来ず、また多すぎると、架橋した樹脂部分の電気特性、耐水性、耐湿性などの特性が低下するため好ましくない。

【0021】本発明において、光架橋剤を用いた場合には、所望に応じて適量の増感剤、保存安定剤などを添加することができる。増感剤の例としては、ベンゾフェノン、アントラキノン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニルなどのカルボニル化合物、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレンなどのニトロ化合物、アントラセン、クリセンなどの芳香族炭化水素、ジフェニルジスルフィドなどのイオウ化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレンなどの窒素化合物などを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。また保存安定剤の例としては、ヒドロキノン、メトキシフェノール、p-t-ブチルカテコール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールなどのヒドロキシ芳香族化合物、ベンゾキノン、p-トルキノンなどのキノン類、フェニル- α -ナフチルアミンなどのアミン類、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェ

ノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)などのイオウ化合物をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】芳香族系ビスアジド化合物を光架橋剤として使用する場合、オレフィン性化合物を光架橋助剤として添加してもよく、組み合わせによっては解像性やパターン形状をさらに改善することが可能である。このようなオレフィン性化合物としては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドリンデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピル-2-ノルボルネン、ジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエン、シクロオクタジエン、3-ビニルシクロヘキセン等のジエン類；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-ブロベニル-2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエン、ミルセン、1, 5, 9-シクロドデカトリエンのようなトリエン類；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤；等が例示される。これらは一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。

【0023】光架橋助剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応の補助を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0. 1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。

【0024】本発明の樹脂組成物は、上述した樹脂(A)、架橋剤(B)および必要に応じて架橋助剤や増感剤等の添加剤を含有するものである。このような樹脂組成物を得る方法は、各成分の機能が失われない限りにおいて特に制限されるものではないが、例えば、樹脂(A)を溶媒に溶解させた樹脂溶液に架橋剤(B)や添加剤を溶解・混合・分散させた後に溶媒を除去する方法、樹脂(A)が溶融した状態で架橋剤(B)や添加剤を混合・分散させる方法などがある。但し樹脂を溶融させて熱架橋剤を添加する場合、架橋反応が起こらない温度で溶融・混合・分散ができなければならない。このため、組み合わせによっては、この方法は使用できないことがある。樹脂溶液に添加する方法においても、溶媒を除去するために加熱する場合、架橋が起こらないように温度設定する必要がある。

【0025】本発明の樹脂組成物は、通常、溶媒に溶解した溶液状態で必要とする基板に塗布して使用される。

溶媒としては、該樹脂組成物を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、シクロヘキサン、テトラリン、メチルシクロヘキサンなどを用いることができる。本発明の樹脂組成物の溶液を成形する方法としては、溶液を基材に含浸し乾燥して溶媒を除去するディッピング法、溶液を平滑面に流延して溶媒を除去するキャスト法、溶液を遠心成形し乾燥して溶媒を除去するスピンコート法の他、ロールコート法、カーテンコート法等が挙げられる。溶剤を除去する温度は架橋の起こらない温度で行う。

【0026】本発明の樹脂組成物において、(B)成分として熱架橋剤を用いる場合、樹脂組成物を前記溶剤にて溶液とした後キャストしてフィルムとしたり、架橋しない温度または架橋速度が十分に遅い温度で溶融したりして使用する。また、樹脂溶液を基材に含浸させる場合の基材としては、ガラスクロス、アラミド(商品名)クロス、ポリエステルクロス、ナイロンクロスなどのクロス状基材；これらの同じ材質のマット状基材；不織物、クラフト紙、リントー紙などが例示される。

【0027】本発明の熱架橋物は、本発明の環状オレフィン樹脂組成物を加熱架橋すると共に成形したものである。加熱の最適の条件は熱架橋剤の種類によって異なるが、温度としては下限は30℃、好ましくは100℃であり、上限は400℃、好ましくは350℃である。また、時間としては下限は数秒、好ましくは10分であり、上限は1日、好ましくは5時間程度であるが、特にこれに限定されるものではない。該樹脂組成物を溶媒に溶解して使用する場合、溶媒を乾燥除去後、加熱して架橋反応を行えばよく、またここで使用される溶媒は前述と同様のものが例示される。

【0028】上述した本発明の熱架橋物は、通常吸水率は0.1%以下で低吸水性であり、絶縁抵抗は $10^{15} \sim 10^{17} \Omega / \text{cm}$ 、1MHzの誘電率が2.3~3.0、1MHzの誘電正接が0.0001~0.01と電気特性に優れている。更に耐熱性や耐クラック性にも優れているほか、シリコン等の無機材料や金属との密着性にも優れている。かかる本発明の熱架橋物は、積層板や層間絶縁膜などの架橋成形品として利用できる。積層板は前記プリプレグやシートを積み重ね、加熱下に圧縮成形し、架橋と各層の融着を行うことにより得られる。圧縮成形は、通常30~80Kg/cm²程度の加圧下に実施される。積層板はそれ単独でも利用できるが、配線用誘電層などを積層することにより回路基板としても利用できる。層間絶縁膜は前記シートを加熱下に架橋することにより得られる。シートは一層でも多層でも構わないが、層間絶縁膜の膜厚は、通常50μm以下になるように設定される。

【0029】本発明において(B)成分として光架橋剤

を含む組成物は、感光性樹脂組成物として用いることができる。即ち、これを前記溶媒にて溶液とし、目的とする基板上に塗布、乾燥、プリベークし、塗布面にマスクを通して光を照射し、必要に応じてポストベークを行った後、現像、リンスを行うことにより、所望のパターンを作成することができる。これをさらに加熱し、架橋させて、さらに耐熱性、耐溶剤性をたかめることができる。これらの光架橋物や熱架橋物、耐熱レジストや低吸水性保護膜というとして利用できる。また、架橋成形した膜の上にメッキやスパッタなどにより金属配線を形成させることによって層間絶縁膜として利用することもできる。多層化された絶縁膜を得るには、同じ操作を繰り返せばよい。このようにして得られた架橋物は、ポリイミドに比較して低誘電率かつ低吸水性であり、高周波回路の層間絶縁膜や電子部品の保護膜として優れている。

【0030】本発明の光架橋熱硬化物は、上述した本発明の光架橋物に更に加熱することにより得られるものであり、この硬化物は薄膜層間絶縁膜や低吸水性保護膜などの電気絶縁部品や耐熱性レジストなどの架橋成形品として用いることができる。ここで使用される活性光線は、本発明の樹脂組成物中に含まれる光架橋剤(B)を活性化させる光線であればよく、具体例としては、g線、h線、i線などの紫外線、遠紫外線、X線、電子線などが挙げられる。本発明の光架橋熱硬化物は、上述の方法などにより形成したパターンを更に加熱することにより得られるものである。加熱することにより耐熱性をさらに向上させることができる。加熱キュアを行う際の最適の条件は、樹脂(A)、光架橋剤(B)、添加剤の種類や組み合わせによっても異なるが、温度の上限は通常400℃、好ましくは350℃、さらに好ましくは300℃であり、下限は通常30℃、好ましくは50℃、さらに好ましくは100℃である。また加熱時間は、上限が通常3日、好ましくは1日、さらに好ましくは10時間であり、下限は通常数秒、好ましくは5分、さらに好ましくは10分であるが、特にこれに限定されるものではない。

【0031】上述した本発明の光架橋物及び光架橋熱硬化物は、通常吸水率は0.1%以下と低吸水性である。また、絶縁抵抗は $10^{15} \sim 10^{17} \Omega / \text{cm}$ 、1MHzの誘電率が2.3~3.0、1MHzの誘電正接が0.0001~0.01と電気特性に優れている。更に耐熱性や耐クラック性にも優れているほか、シリコン等の無機材料や金属との密着性にも優れている。

【0032】本発明の架橋性成形品は、本発明の樹脂組成物を成形してなるものであり、これを熱または光により架橋して得られる本発明の架橋成形品は、プリプレグやシートなどに用いることができ、それらは積層板、層間板、層間絶縁膜の材料として利用できる。プリプレグはディッピング法などにより樹脂溶液を基材に含浸させることにより得られ、通常、50~500μm程度の厚

さになるように成形される。キャスト法により形成したシートの厚さは、通常、 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度である。

【0033】

【発明の効果】かくして本発明によれば、耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れた架橋性樹脂組成物が得られ、該組成物を光や加熱により架橋させることで薄膜層間絶縁膜、低吸水性保護膜、耐熱性レジストなどが得られる。

【0034】

【実施例】以下に本発明について参考例・実施例・比較例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接および吸水率はJIS K 6911により測定した。また、耐溶剤性については、カルボン酸誘導体を官能基として有する環状オレフィン系樹脂のキシレン溶液を、シリコンウエハー上に膜厚 $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度になるようにスピンコート法にて塗布し、この塗布物を 250°C にて3時間架橋反応を行ったものを溶剤に浸すことによって評価を行った。カルボン酸誘導体型残基の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定した。

【0035】参考例-1

6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン（以下、MTDという）を公知の方法にて開環重合し、水素添加して得た環状オレフィン系樹脂〔ガラス転移温度 142°C 、水添率ほぼ 100% ：数平均分子量約 $28,000$ （ポリスチレン換算）〕50重量部と無水マレイン酸5重量部、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）-3-ヘキシン2重量部を混合し、直径 30mm ベント装置付二軸押出機を用いて 260°C で熔融混練することによって、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂aを51部得た〔ガラス転移温度 154°C 、数平均分子量約 $26,000$ （ポリスチレン換算）〕。得られた変性重合体の酸無水物基含量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として、 $7.2\text{mol}\%$ であった。

【0036】参考例-2

参考例-1にて使用した環状オレフィン系樹脂50重量部と無水マレイン酸3重量部、ジクミルパーオキシド0.8重量部をシクロヘキサン120重量部中に混合し、オートクレーブ中にて 150°C 、3時間反応を行った後、反応生成物溶液を240重量部のアセトン中に注ぎ、凝固した。凝固した無水マレイン酸変性重合体を 100°C で5時間、真空乾燥し、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂bを50部得た〔ガラス転移温度 154°C 、数平均分子量約 $27,000$ （ポリスチレン換算）〕。得られた変性重合体の酸無水物基含量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $5.0\text{mol}\%$ であった。

【0037】参考例-3

公知の方法に従って製造したエチレンとMTDとのランダム付加重合体（エチレン組成 50% 、ガラス転移温度 141°C 、数平均分子量 $30,000$ （ポリスチレン換算））を原料樹脂として使用すること以外は、参考例1と同様に行い、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂cを得た〔ガラス転移温度 140°C 、数平均分子量 $28,000$ （ポリスチレン換算）〕。得られた変性重合体の酸無水物含量は、ポリマーの総MTD骨格数を基準として $8.1\text{mol}\%$ であった。

【0038】参考例-4

参考例-2で、MTDとジシクロペンタジエン（以下、DCPという）との混合モノマー（MTD/DCP= $70/30$ モル比）を開環重合して得た共重合体の水添物〔ガラス転移温度 133°C 、水添率ほぼ 100% 、数平均分子量 $27,000$ （ポリスチレン換算）〕を原料樹脂として使用すること以外は、同様に行い、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂dを得た〔ガラス転移温度 135°C 、数平均分子量 $26,000$ （ポリスチレン換算）〕。得られた変性重合体の酸無水物基含量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $4.5\text{mol}\%$ であった。

【0039】参考例5

MTDと8-カルボキシメチルテトラシクロ〔4, 4, 0, $1^{2,5}$, $1^{7,10}$ 〕-3-ドデセンとの混合モノマー（ $90/10$ モル比）を開環重合して得た共重合体を常法によって水素添加し、エステル基含有環状オレフィン系樹脂e〔ガラス転移温度 145°C 、水素添加率ほぼ 100% 、数平均分子量 $25,000$ （ポリスチレン換算）〕を得た。得られた共重合体のエステル基含量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $10\text{mol}\%$ であった。

【0040】実施例1

参考例-1で得た無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂a30重量部と α , α' -ビス（4-アミノフェニル）-1, 3-ジイソプロピルベンゼン1.8重量部をキシレン80重量部中に分散させたところ、沈澱なども生じることなく均一な溶液となった。これを、スピンコート法でシリコンウエハー上に厚さ $10\mu\text{m}$ となるように塗布し、オープン中空素下に 250°C 、3時間加熱しキュアを行い架橋体を得た。この架橋体にかかる応力は 30°C で 25MPa であった。この架橋体を、アセトン、イソプロパノール、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、 50% NaOH水溶液、濃塩酸の各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒に対しても全く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

【0041】実施例2

実施例1で得られた樹脂aの溶液を塗工機を用いて、テフロン板上に厚さ $750\mu\text{m}$ になるように塗布した。6

10

20

30

40

50

0℃で20分間、更に110℃で10分間放置して乾燥させた。その後、テフロン板から乾燥した樹脂aのシートを剥した。得られたシートの厚さは約150μmであった。このシート8枚を積層し、更に両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度200℃、プレス圧40Kg/cm²で厚さ1mmになるように1時間プレスして熱融着させて積層板を得た。この積層板は260℃のハンダを30秒間接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.06%、絶縁抵抗は2×10¹⁶Ω、1MHzでの誘電率と誘電正接はそれぞれ2.5および0.0006であった。この積層板をアセトン、イソプロパノール、キシレン、N、N-ジメチルホルムアミドの各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒に対しても全く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

【0042】実施例3

実施例1で得た樹脂aの溶液に厚さ0.1mmのガラスクロス基材を浸漬して取り出した。これを60℃で20*

*分間乾燥させた後、150℃で10分間放置して、ブリブレグ8枚を得た。この8枚のブリブレグを積層し、更に両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度を200℃、プレス圧40Kg/cm²で、厚さ1mmになるように20分間プレスして熱融着させ、積層版を得た。この積層板は、260℃のハンダを30秒間接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.08%、1MHzでの誘電率は、2.8であった。

10 【0043】実施例4～9

表1に示すように、環状オレフィン系樹脂および熱架橋剤の組合せ、配合量を変更し、実施例1と同様の処理を行った。但し、溶媒は実施例4がキシレン、実施例5～9は1,2,4-トリメチルベンゼンである。結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

実施例	樹脂	架橋剤 (重量部)	耐溶剤性	耐熱性	誘電率	吸水率 (%)	絶縁抵抗 (Ω/cm)	誘電正接
4	a	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン (1.8)	○	○	2.5	0.06	3×10 ¹⁶	0.0006
5	a	3(4),8(9)-ビス(7ミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカン (1.0)	○	○	2.5	0.06	3×10 ¹⁶	0.0006
6	b	α,α'-ビス(4'-アジドベンザル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン (1.3)	○	○	2.4	0.04	4×10 ¹⁶	0.0003
7	c	α,α'-ビス(4'-アジドベンザル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン (2.0)	○	○	2.6	0.06	2×10 ¹⁶	0.001
8	d	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン (1.3)	○	○	2.4	0.04	5×10 ¹⁶	0.0001
9	e	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン (2.2)	○	○	2.7	0.08	1×10 ¹⁶	0.0002

注：樹脂使用量は、すべて30重量部。
溶剤使用量は、すべて80重量部。

【0045】比較例1

熱架橋剤を配合しない以外、実施例1と同様の方法により耐溶剤テストを行ったところ、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミドではクラックが発生し、キシレンには溶解してしまった。

【0046】比較例2

参考例3で原料として用いたエチレンとMTDとのランダム付加共重合体(エチレン組成50%、ガラス転移温度141℃、数平均分子量30,000(ポリスチレン換算)を20重量部とα,α'-ビス(4'-アジドベンザル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン1重量部、ジアリルフタレート1重量部をキシレン60重量部に溶解し、架橋性環状オレフィン樹脂溶液を得た。これをスピコート法にてシリコンウエハー上に厚さ10μmとなるように塗布し、オーブン中窒素下にて200℃、3時間加熱キュアを行った。このようにして得られた架橋体をアセトン、イソプロパノール、キシレン、N、N-ジメ

チルホルムアミド、50%NaOH水溶液、濃塩酸の各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、アセトンとN、N-ジメチルホルムアミドではクラックが発生し、キシレンで若干膨潤が認められた。

【0047】以上のことから、(B)架橋剤として熱架橋剤を用いた本発明の樹脂組成物は、耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れていることが判る。

【0048】実施例10

参考例-1で得た無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂a30重量部と2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン1.9重量部をキシレン100重量部に溶解した後、孔径0.22μmのミリポアフィルターで濾過してネガ型感光性樹脂組成物溶液を得た。この溶液をスピナーを使用して、シリコンウエハー上に塗布したのち、80℃で40秒間ブリベークして膜厚5μmの塗膜を得た。凸版印刷(株)製のテスト

トパターンを用いて365nmでの光強度が5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを
用いて現像したところ、5μmのパターンを解像しう
ることがわかった。その後、オープン中窒素下に250
°C、3時間加熱しキュアを行った。このパターンを窒
素下に300°Cで1時間加熱したが、パターンのだ
れ、膜減りなどは見られなかった。また、物性を測定し
た結果、吸水率は0.02%、1MHzでの誘電率は
2.3であった。ゴバン目テストによる密着性の評価は
100/100で十分な密着性であった。また、得られ
た架橋硬化物の吸水率は0.06%、絶縁抵抗は3×1
0¹⁶Ω/cm、1MHzでの誘電率と誘電正接はそれぞ
れ2.5と0.0006であった。

【0049】実施例11

参考例-1で得たエポキシ変性環状オレフィン系樹脂a
30重量部とビス(2-ニトロベンジルオキシカルボ
ニル)ヘキサ-1,6-ジアミン 1.5重量部をキ
シレン100重量部に溶解した後、孔径0.22μmの
ミリポアフィルターで濾過してネガ型感光性樹脂組成
物溶液を得た。この溶液をスピナーを使用してシリコン
エハ-20 上に塗布したのち、80°Cで40秒間ブリベーク
して膜厚5μmの塗膜を得た。凸版印刷(株)製のテス
トパターンを用いて365nmでの光強度が5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、110°Cにて1分
間ベークし、それからシクロヘキサンをを用いて現像した
ところ、6μmのパターンを解像しうることがわかつ
た。その後、オープン中窒素下に250°C、3時間加
熱しキュアを行った。このパターンを窒素下に30
0°Cで1時間加熱したが、パターンのだれ、膜減りな
どは見られなかった。また、吸水率は0.02%、1MH
zでの誘電率は2.3であった。ゴバン目テストによる
密着性の評価は100/100で十分な密着性であっ *

*た。また、得られた架橋硬化物の吸水率は0.06%、
絶縁抵抗は2×10¹⁶Ω/cm、1MHzでの誘電率と
誘電正接はそれぞれ2.5と0.0007であった。

【0050】実施例12

実施例10で用いた感光性樹脂組成物溶液を、スピナー
を使用してシリコンウエハ-20 上に塗布した後、80°Cで
90分間ブリベークして膜厚15μmの塗膜を得た。こ
れに、ビアホール形成用のテストパターンマスクを用い
て365nmでの光強度が5mW/cm²の紫外線を3
0秒間照射した後、シクロヘキサンをを用いて現像し、2
0μm径のビアホールを形成した。その後、オープン中
窒素下に250°C、3時間加熱キュアを行った。次に、
この表面に全面銅メッキを行い、膜厚5μmの銅層
を形成した後、レジストを塗布し、配線パターン用のマ
スクを用いて露光後、現像を行った。これを過硫酸アン
モニウム水溶液に浸して、銅のエッチングを行いレジス
トを剥離し、銅配線を形成した。これに再び前述等同じ
感光性樹脂溶液を塗布し、同様の操作を繰り返して、絶
縁層2層、配線層2層の回路基板モデルを作成した。こ
20 のモデルの作成に当たっては、使用した各種の溶剤や、
樹脂の重ね塗り等でクラック発生などの問題は全くな
かった。また、回路基板は300°Cのハンダを1分間接
触させても、銅配線のフクレ・ハガレなどの異常は認め
られなかった。

【0051】実施例13~18

樹脂(A)と光架橋剤(B)を表1に示すものにかえた
以外は、実施例10と同様の処理を行い(実施例13、
15~18)、または実施例11と同様の処理を行い
(実施例14)、パターンを形成させ、各特性を調べ
た。結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

実施例	樹脂	架橋剤 (重量部)	解像性 (μm)	耐熱性	誘電率	吸水率 (%)	絶縁抵抗 (Ω/cm)	誘電正接
13	a	4,4'-ビス(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)ヘキサ-1,6-ジアミン (1.8)	5	○	2.5	0.06	3×10 ¹⁶	0.0006
14	a	ビス(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)ヘキサ-1,6-ジアミン (1.0)	6	○	2.4	0.06	4×10 ¹⁶	0.0005
15	b	2,6-ビス(4'-アジトベンジル)4-メチルシクロヘキサノン (1.4)	5	○	2.4	0.04	4×10 ¹⁶	0.0003
16	c	2,6-ビス(4'-アジトベンジル)4-メチルシクロヘキサノン (2.2)	5	○	2.6	0.06	2×10 ¹⁶	0.0003
17	d	2,6-ビス(4'-アジトベンジル)4-メチルシクロヘキサノン (1.2)	5	○	2.4	0.04	5×10 ¹⁶	0.001
18	e	2,6-ビス(4'-アジトベンジル)4-メチルシクロヘキサノン (2.2)	5	○	2.7	0.08	1×10 ¹⁶	0.002

注：樹脂使用量は、すべて30重量部。
溶剤使用量は、すべて80重量部。

【0053】比較例-3

6-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,
4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンを公

知の方法にて開環重合し、環状オレフィン系開環重合体
を得た(ガラス転移温度160°C、数平均分子量約2
1,000)。この重合体30重量部と2,6-ビス

(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン1.5重量部をキシレン80重量部中に溶解した後、孔径0.22 μ mのミリポアフィルターで濾過してネガ型感光性樹脂組成物を得た。この溶液をスピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布したのち、80℃で90秒間ブリベークして膜厚5 μ mの塗膜を得た。凸版印刷(株)製のテストパターンを用いて365nmでの光強度が5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像したところ5 μ mのパターン*

＊を解像しうることがわかった。その後、オープン中窒素下にて250℃、3時間加熱しキュアーを行った。このパターンを窒素下にて300℃で1時間加熱したところ、膜減りが観察された。

【0054】以上のことから、(B)架橋剤として光架橋剤を用いた本発明の樹脂組成物は、解像性、耐熱性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れていることが判る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/28	C E S			
C 0 8 L 45/00	L K B			
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/038	5 0 5			
H 0 1 L 21/312		A		
H 0 5 K 3/28		D		